

(51)

Int. Cl.:

C 23 c, 9/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 48 b, 9/02

(10)

Auslegeschrift 1 298 830

(11)

Aktenzeichen: P 12 98 830.6-45 (D 45184)

(21)

Anmeldetag: 13. August 1964

(22)

Auslegetag: 3. Juli 1969

(44)

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität

(32) Datum: 20. September 1963

(33) Land: V. St. v. Amerika

(31) Aktenzeichen: 310264

(54) Bezeichnung: Überzug zum Abdecken bestimmter Oberflächenabschnitte von auf dem Diffusionsweg zu chromierenden oder zu alitierenden metallischen Gegenständen

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Deutsche Edelstahlwerke AG, 4150 Krefeld;
Howe Sound Company, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: —

(72) Als Erfinder benannt: Lirones, Nick George, North Muskegon, Mich. (V. St. A.)

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
GB-PS 925 615

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung bezieht sich auf einen Überzug zum Abdecken bestimmter Oberflächenabschnitte von auf dem Diffusionsweg zu chromierenden oder zu alitierenden metallischen Gegenständen, der die abgedeckten Oberflächenabschnitte vor einer Eindiffusion schützt. Der Überzug ist hergestellt aus in einer wäßrigen Suspension feinverteilten metallischen und/oder keramischen Stoffen.

Die Herstellung von Überzügen durch Gas- bzw. Dampfdiffusion mit dem Ziel, durch Alitieren oder Chromieren die Korrosionsfestigkeit und andere physikalische und mechanische Eigenschaften von Stählen oder Legierungen auf Nickel- und Kobaltbasis zu erhöhen bzw. zu verbessern, ist bereits bekannt.

Nach einem nicht vorbekannten Vorschlag z. B. wird bei der Oberflächenbehandlung von Metallen durch Alitieren das Metallteil auf eine Temperatur über 1000°C, vorzugsweise auf etwa 1100°C, in einem Pulvergemisch aus metallischem Aluminium und Aluminiumoxyd oder sonstigen inaktiven Metalloxyden, mit oder ohne geringen Mengen eines Halogenalzes, wie Ammoniumchlorid, etwa 4 bis 10 Stunden lang erhitzt. Das Aluminiumpulver wird gewöhnlich in einer Korngröße von weniger als 5 μ und das Aluminiumoxyd in einer solchen von 5 bis 100 μ verwendet.

Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen diffundiert das Aluminium in Abhängigkeit von der Dauer und Temperatur der Alitierungsbehandlung bis auf eine Tiefe von gewöhnlich 10 μ in die Oberfläche hinein. Die Menge des in der Diffusionsschicht enthaltenen Aluminiums beträgt im Mittel zwischen 1 und 15 Gewichtsprozent und sollte möglichst im Bereich zwischen 2 und 8 Gewichtsprozent liegen, wobei die Aluminiumkonzentration von der Oberfläche her zum Innern des Werkstücks hin abnimmt.

Oft sind jedoch nur bestimmte Abschnitte eines Metallteils den korrosiven Gasen, wie beispielsweise Verbrennungsgasen hoher Temperatur, ausgesetzt. In derartigen Fällen kann es wünschenswert und von Vorteil sein, nur diejenigen Abschnitte der betreffenden Metallteile mit dem schützenden Diffusionsüberzug zu versehen, welche den korrosiven Gasen ausgesetzt sind, und die übrige Fläche ohne schützenden Überzug zu belassen. Da der Überzug durch Diffusion von hochtemperierten Gasen bzw. Dämpfen erzeugt wird, war es bisher schwierig, die nicht zu beschichtenden Abschnitte der Metallteile abzudecken bzw. abzuschirmen, wobei diese Schwierigkeiten in dem Maße zunehmen, wie die Form der zu behandelnden Werkstückteile verwickelter wird.

Bekannt ist ein Verfahren zum Herstellen von elektrischen Widerständen auf keramischen Isolierkörpern durch Sublimation von Metalldampf auf diesen Isolatoren. Damit nur bestimmte Teile der Oberfläche mit dem Widerstandsmetall versehen werden, wird zuvor der keramische Grundkörper mit einer weiteren keramischen Schicht überzogen, in die der vorgenommene Verlauf der Metallabscheidung eingraviert wird. Nach dem Bedampfen, das bei höchstens 700°C stattfindet, wird die lose anhaftende pulvrige äußere Keramikschicht durch Bürsten entfernt. Es wird also bei diesem bekannten Verfahren Keramik auf Keramik aufgetragen, während der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde liegt, metallische Oberflächen durch Keramik abzudecken. Bei gleicher Zusammensetzung der keramischen Mischungen von Grundkörper und Deckschicht, wie es bei den be-

kannten Verfahren der Fall ist, werden naturgemäß auch die Wärmeausdehnungsbeiwerte gleich sein. Beim Aufheizen auf Temperaturen bis 700°C besteht somit keine Gefahr, daß die aufgetragene Deckschicht abplatzt. Hingegen besteht beim Überhitzen von metallischen Grundkörpern mit einer keramischen Deckschicht die Gefahr, daß bei den während der Diffusionsbehandlung auftretenden Temperaturen oberhalb 1000°C infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungsbeiwerte von Deckschicht und Grundmaterial die erstere abplatzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, das für den Überzug verwendete Material in bezug auf den Wärmeausdehnungsbeiwert so auf das Grundmaterial abzustimmen, daß auch oberhalb 1000°C keine Rißbildung in der Deckschicht oder Abplatzungen derselben eintreten. Der Überzug soll sich gleichermaßen bei einfachen wie bei verwickelt aufgebauten Werkstückoberflächen anwenden lassen. Er soll billig sein und die Anwendung leicht zu beschaffender Materialien gestatten. Schließlich soll der Überzug mit einem möglichst geringen Aufwand an Mühe und Platzbedarf auf die zu überziehende metallische Oberfläche auftragbar sein.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe wird gemäß der Erfindung vorgeschlagen, daß die Zusammensetzung des Überzugs, bestehend aus einem Silikat, einem Metalloxyd der Zirkonium- und Aluminium-Gruppe und/oder einem Metall der Nickel- und Chrom-Gruppe, gegebenenfalls mit kolloidalem Graphit, einzeln oder zu mehreren, in bezug auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten dem abzudeckenden metallischen Gegenstand so angepaßt wird, daß beim Einbrennen während des Diffusionsvorgangs keine Abplatzungen und Rißbildungen eintreten. Die Dicke der Überzugsschicht sollte mindestens 1,6 mm betragen.

Als Werkstoffe für die Hüllschicht kommen nach der Erfindung vorzugsweise Silizium-Aluminium-Silikate, denen gegebenenfalls Tonerde beigemischt sein kann, in Frage. Weiterhin ist Nickel zusammen mit kolloidalem Graphit und gegebenenfalls Zusätzen an Zirkonium oder Chrom anwendbar. Die Hüllschichtwerkstoffe sollen vorzugsweise als wäßrige Suspensionen unmittelbar auf die Werkstückabschnitte aufgebracht werden. Die Schicht soll vorzugsweise während der Diffusionsbehandlung bei der dabei erzeugten hohen Temperatur gebrannt werden.

An Hand der Zeichnungen und der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Fig. 1 stellt einen Querschnitt durch ein Werkstück und eine Form dar, in der der erfundungsgemäße Überzug auf die abzudeckenden Abschnitte des Werkstücks gebildet wird, und

Fig. 2 eine perspektivische Ansicht eines auf bestimmten Oberflächenabschnitten mit dem erfundungsgemäßen Überzug versehenen Werkstücks;

Fig. 3 zeigt eine perspektivische Ansicht eines fertigen, mit einer Diffusionsschicht teilweise überzogenen metallischen Werkstücks.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, besteht die Form, in welche der Schlicker bzw. die wäßrige Suspension der Hüllschicht gegossen wird, aus zwei Teilen 10 und 12 aus Kunststoff oder ähnlichen Werkstoffen. Die Form ist derart ausgebildet, daß sie einen der Form des zu behandelnden Werkstücks 16 entsprechenden Hohrraum 14 aufweist. Weiterhin besitzen die Formhälften 10 und 12 Hohlräume 18, in welche die wäßrige

3

Suspension 20 zur Abschirmung der nicht durch Gas- bzw. Dampfdiffusion zu überziehenden Werkstückabschnitte 22 aufgenommen wird. Die Dicke der Hüllschicht 20 soll zweckmäßigerweise zwischen 1,6 und 12,7 mm betragen. Die Schlickermasse 20 wird durch eine Öffnung an der Oberseite der Form in die Hohlräume 18 eingegossen, wobei wenigstens der die Hohlräume 18 bildende Teil der Formhalbschalen 10 und 12 aus flüssigkeitsabsorbierendem Werkstoff bestehen soll, um die Flüssigkeit aus der aus wässriger Suspension bestehenden Hüllschicht aufsaugen zu können.

Aber auch jede andere Form der Auftragung einer Hüllschicht auf die gegen den Diffusionsüberzug abzuschirmenden Werkstückabschnitte ist möglich. So kann z. B. die Schlickermasse aus mehreren Lagen bestehen, die nacheinander auf die abzuschirmenden Werkstückabschnitte aufgetragen werden.

Nach dem Vortrocknen der Hüllschichten bei Temperaturen von etwa 100 bis 150° C (2 bis 6 Stunden) wird das Werkstück einer Oberflächendiffusionsbehandlung unterworfen, bei der nur die nicht durch eine Hüllschicht abgeschirmten Werkstückabschnitte den Gasen bzw. Dämpfen ausgesetzt sind und mit einer Schutzschicht überzogen werden. Bei der Diffusionsoberflächenbehandlung im Ofen wird infolge der für die Behandlung erforderlichen hohen Temperaturen die Hüllschichtmasse gebrannt.

Nach Beendigung der Diffusionsbehandlung und Abschlagen der Hüllschichten 20 hat das Werkstück das in der Fig. 3 schematisch skizzierte Aussehen und weist durch Diffusionsbehandlung geschützte Oberflächenabschnitte 26 und un behandelte Abschnitte 22 auf.

In den nachfolgenden Beispielen werden einige Zusammensetzungen von für Hüllschichten geeigneten Werkstoffen angegeben.

Beispiel 1

3 Gewichtsteile Lithiumaluminumsilikat,
1 Gewichtsteil Wasser.

Eine derartig zusammengesetzte Schlickermasse hat einen pH-Wert von etwa 9,7 und eine Viskosität von 10,2 Sekunden (Zahn Nr. 5). Mindestens 97% des pulverförmigen Lithiumaluminumsilikats soll eine Korngröße von 325 Tyler-Sieb-Maschen besitzen.

Beispiel 2

60 Gewichtsteile Lithiumaluminumsilikat,
15 Gewichtsteile Tonerde mit einer Korngröße von weniger als 325 Maschen,
25 Gewichtsteile Wasser.

Das Verhältnis 3 : 1 von Festteilen zu Wasser kann im Bereich zwischen 4 : 1 und 2½ : 1 verändert werden.

Die vorstehenden Beispiele 1 und 2 betreffen Keramischlicker. Es ist jedoch auch möglich, geeignete Schlickergußmassen aus Metallpulvern und Metalloxyden herzustellen, wie aus den nachfolgenden Beispielen hervorgeht:

4

Beispiel 3

50 Gewichtsteile kolloidaler Graphit
(22% Festbestandteile),
315 Gewichtsteile Zirkonerde (ZrO_3)
(Korngröße kleiner als 100 Maschen),
300 Gewichtsteile Zirkonerdemehl
(Korngröße kleiner als 325 Maschen),
265 Gewichtsteile Nickel
(Korngröße kleiner als 325 Maschen),
120 Gewichtsteile Wasser.

Bei der vorstehenden Zusammensetzung können die Materialanteile um etwa ± 20% verändert werden, doch ist es wünschenswert, den Wasseranteil so klein wie möglich zu halten, um ein Absinken der Festbestandteile im Schlicker zu vermeiden.

Beispiel 4

16 Gewichtsteile kolloidaler Graphit
(22% Festbestandteile),
120 Gewichtsteile Nickelpulver
(Korngröße kleiner als 325 Maschen),
417 Gewichtsteile Chrompulver
(Korngröße kleiner als 100 Maschen),
61 Gewichtsteile Wasser.

Beispiel 5

16 Gewichtsteile kolloidales Graphit
(22% Festbestandteile),
537 Gewichtsteile Nickelpulver
(Korngröße kleiner als 325 Maschen),
61 Gewichtsteile Wasser.

Die vorstehend aufgeführten Schlickergußmassen sind aus keramischen oder metallischen Werkstoffen so zusammengesetzt worden, daß ein Mehrstoffschutzbelag entsteht, der einen im wesentlichen dem des Metalls, aus welchem das Teil besteht, ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, so daß Spannungswirkungen während der Erwärmungs- und Abkühlungsvorgänge bei der Oberflächendiffusionsbehandlung vermieden werden, die sonst zu Rißbildungen führen würden.

Patentanspruch:

Überzug zum Abdecken bestimmter Oberflächenabschnitte von auf dem Diffusionsweg zu chromierenden oder zu alitierenden metallischen Gegenständen, der die abgedeckten Oberflächenabschnitte vor einer Eindiffusion schützt, hergestellt aus in einer wässrigen Suspension feinverteilten metallischen und/oder keramischen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung des Überzugs, bestehend aus einem Silikat, einem Metalloxyd der Zirkonium- und Aluminium-Gruppe und/oder einem Metall der Nickel- und Chrom-Gruppe, gegebenenfalls mit kolloidalem Graphit, einzeln oder zu mehreren, in bezug auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten dem abzudeckenden metallischen Gegenstand so angepaßt wird, daß beim Einbrennen während des Diffusionsvorgangs keine Ablatzungen und Rißbildung eintreten.

Fig. 1

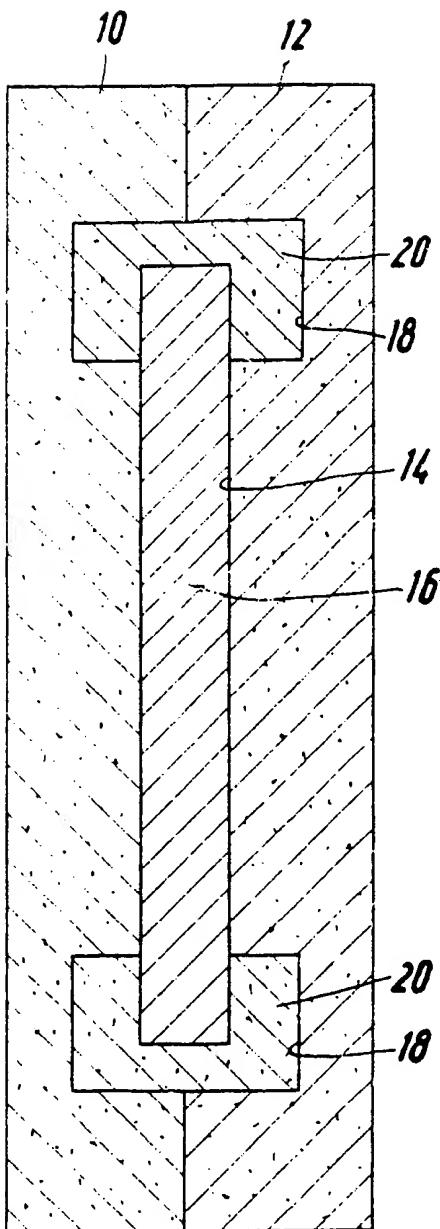


Fig. 2

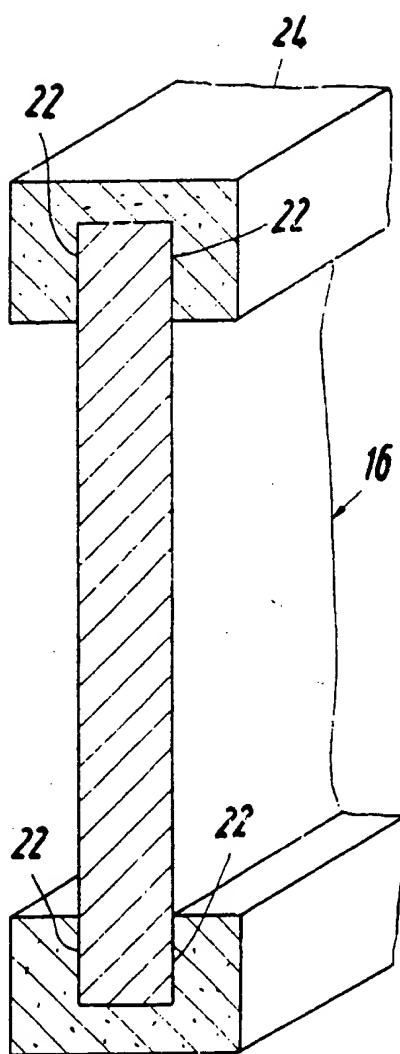
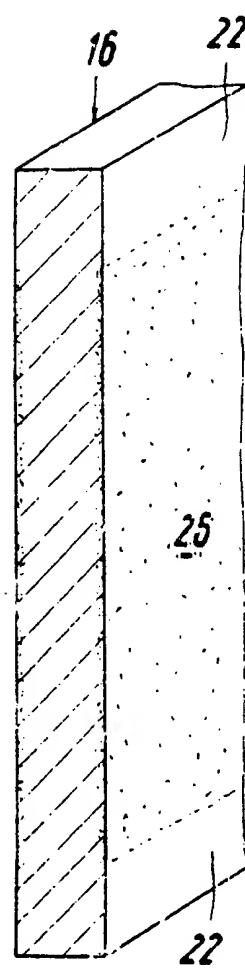


Fig. 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)